

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59812

(P2004-59812A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 103/04

D21H 19/10

F I

C09D 103/04

D21H 19/10

Z B P

B

テーマコード(参考)

4 J O 3 8

4 L O 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2002-221956(P2002-221956)

(22) 出願日

平成14年7月30日(2002.7.30)

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広

(74) 代理人 100098707

弁理士 近藤 利英子

(74) 代理人 100107788

弁理士 吉田 広志

(72) 発明者 酒井 繁一

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(72) 発明者 藤田 寿康

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷低減に貢献し、諸物性に優れたコート紙（艶出し紙）などの製造に使用されるコーティング剤組成物を提供すること。

【解決手段】 澱粉エステル等の有機溶剤可溶性の生分解性重合体の溶液からなることを特徴とするコーティング剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶剤可溶性の生分解性重合体の溶液からなることを特徴とするコーティング剤組成物

【請求項 2】

前記生分解性重合体が、澱粉エステルである請求項 1 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 3】

さらに架橋剤を含む請求項 1 又は 2 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 4】

被コーティング物が紙である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のコーティング剤組成物 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、艶出（光沢）付与のために紙に塗布し、紙に耐熱性、耐油性、汚染防止性を付与するコーティング剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、紙の艶出しには、紙に、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体やアクリル系樹脂などの溶液を塗布したり、ポリプロピレンやポリエステルなどのフィルムと易接着性樹脂フィルムとの貼合物を熱圧着させる方法が用いられている。使用済の製品は、通常、回収または廃棄され、艶出し紙の紙は有効再利用、自然分解されるが、コート被膜の重合体、ラミネートフィルムは残渣分となりゴミとして散乱したり、あるいは燃焼、埋め立て処理されている。環境負荷低減が要望される状況下でこれらの有効利用が急務となっている。 20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、環境負荷低減に貢献し、諸物性に優れたコート紙（艶出し紙）などの製造に使用されるコーティング剤組成物を提供することである。 30

【0004】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討し、使用後に不用意に捨てられた場合にも自然界での自然分解（生分解）により、また選別回収してコンポスト化処理することなどにより廃棄物の焼却量の減少が計られ、埋め立て処理された場合には自然分解することで環境負荷低減が計れる生分解性重合体をコーティング剤組成物中の被膜形成成分として使用することを想到し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、有機溶剤可溶性の生分解性重合体の溶液からなることを特徴とするコーティング剤組成物が提供される。 40

【0006】

【発明の実施の形態】

次に本発明をさらに詳細に説明する。
本発明で使用する生分解性重合体は、有機溶剤に溶解するものであればいずれも使用でき、特に制限されない。例えば、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース類、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸などのポリエステル類、澱粉エステル類などが挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用される。好ましいのは、分子中の水酸基を脂肪酸、その無水物や酸ハロゲン化物などで変性した澱粉エステル類であり、澱粉中の水酸基の置換度、アシル基の鎖長などは特に制限されない。特に特許第 2939586 号に記載のものが好ましい。このものは、水酸基の置換度（10～95 重量 %）やエステル鎖（アシル基）の長さなどが異なる種々の製品がコンボール樹脂（日本コー 50

ンスターチ社製)として市販されており、これらの中から有機溶剤に可溶なものを選択して使用することができる。

【0007】

本発明のコーティング剤組成物は、被膜形成成分である生分解生重合体を有機溶剤、例えば、エステル系、ケトン系、あるいはグリコール系溶剤などに、例えば、10～40重量%程度の濃度となるように溶解することで得ることができる。必要に応じ、架橋剤やその他の添加剤を諸物性の改質剤として添加することができる。架橋剤は、紙の耐熱性、耐油性、耐水性や耐汚染性を高める作用があり、架橋剤の使用が好ましい。

【0008】

架橋剤は、生分解生重合体が有する反応性基、例えば、澱分エステルの水酸基などと反応する従来公知の架橋剤がいずれも使用でき、特に制限されない。例えば、有機金属キレート化合物、アルコキシレート化合物、ポリイソシアネート化合物、エポキシ系化合物、有機酸含有ポリマーなどが使用できる。これらの架橋剤は、コーティング剤組成物中の澱分エステルに対して、通常1～20重量%となる量で使用される。

【0009】

有機金属キレート化合物としては、例えば、ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート(TAA)、ジルコニウムテトラアセトネート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトネート、アルミニウムトリアセチルアセトネートなどが挙げられる。アルコキシレート化合物としては、例えば、トリエタノールアミンチタネートなどが挙げられ、コーティング剤組成物の製造時に添加しても保存安定性があり、一液使用が可能である。

【0010】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、TDI、HDI、IPDI、XDI、MDI、HMDIのTMPアダクト、トリマー、ビュレットなどが挙げられる。これらは、コーティング剤組成物の塗布作業の直前に添加する2液仕様として使用される。エポキシ系化合物としては、分子中にエポキシ基を3個以上有するものが有効であるが、エポキシ基を持つ架橋剤の構造は特に限定されない。例えば、脂肪族エーテル系のソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、あるいはトリメチロールプロパン、フェノールノボラックおよびオークレゾールノボラックのグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ基を2個有するエポキシ樹脂も使用できるが、3個以上有するものの方が被膜の強度、その他の物性が優れており、好ましい。

【0011】

有機酸含有ポリマーとしては、不飽和酸の割合が30重量%以上の不飽和酸とビニルモノマーとの混合物の重合体が挙げられる。不飽和酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸及び無水物などが挙げられる。ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブチル・ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0012】

これらの架橋剤は、コーティング剤組成物中の生分解性重合体、例えば、澱分エステルに対して、通常1～20重量%となる量で使用される。架橋剤の使用量が5重量%以下では澱分エステルの生分解性に影響しないが、10重量%以上では生分解速度は遅くなるが、生分解性は認められる。これらのことは、他の生分解性ポリマーについても同様である。

【0013】

コーティング剤組成物の溶剤は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピル、グリコールエステル類(プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどの)などのエステル系溶剤を主溶剤とし、トルエン、キシレン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、メトキシプロパノールなどのアルコール系溶剤などを一部併用することができる。溶剤の混合使用は

、澱分エステルなどの溶解、乾燥速度調整、粘度調整などに有効である。また、架橋剤として有機金属キレート化合物を使用する場合には、反応抑制剤としてアルコール系溶剤やグリコール系溶剤がコーティング剤組成物中に、通常、0.1～20重量%の濃度となるように用いられる。

【0014】

架橋剤以外の添加剤としては、ブロッキング防止剤、スリップ剤、静電防止剤、沈降防止剤、レベリング剤や消泡剤などが必要により添加される。

ブロッキング防止剤としては、例えば、二酸化ケイ素顔料、脂肪酸アミド（オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなど）、シリコーン（エポキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーンなど）が用いられる。スリップ剤としては低分子ポリエチレンワックス、低分子弗化ポリエチレンワックス、クリсталワックス、カルナバワックス、木蠟などが用いられる。静電防止剤、沈降防止剤、レベリング剤、消泡剤などは、各種インキや塗料で通常使用されているものが使用できる。これらの添加剤は、コーティング剤組成物中の澱分エステルに対して1重量%以下の添加量で効果が得られる。

【0015】

本発明のコーティング剤組成物の塗布は、紙などの被物に通常の方法で行うことができ、塗布方法は特に限定されない。例えば、グラビア、凸版（フレキソ）、ロールコート、リバースロールコート（転写方式）、スプレー方式等が用いられる。

コーティング剤組成物の塗布量は、紙などの重量の10重量%以下が一般的であり、被膜の厚さが0.1～50 μ mとなる塗布量である。紙に対して1/3程度の生分解性速度の低下であれば充分実用可能である。

【0016】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中の「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【0017】

（実施例1）

コーンボール樹脂（日本コーンスターチ社製：高エステル化品、置換度95%）20部を酢酸エチル80部に溶解し、これにポリエチレンワックス（BASF社製LUWAX AF30）0.15部とエポキシ樹脂（ポリグリセリンポリグリシジルエーテル：官能基数3）0.2部を添加溶解してコーティング剤組成物を作製した。白板紙に得られたコーティング剤組成物をグラビア印刷機を使用して塗布量3g/m²（dry）で塗布し、150℃、60秒の焼き付け乾燥を行いコート紙を得、性能を評価した。

【0018】

（実施例2）

コーンボール樹脂（日本コーンスターチ社製：高エステル化品）20部を酢酸エチル80部に溶解し、これにアミノ変性シリコーン（信越化学工業社製X-22-343）0.2部とエポキシ樹脂（ポリグリセリンポリグリシジルエーテル：官能基数3）0.2部を添加、溶解してコーティング剤組成物を得た。

白板紙に上記のコーティング剤組成物をグラビア印刷機を使用して塗布量3g/m²（dry）で塗布し、150℃、60秒の焼き付け乾燥を行い、得られたコート紙の性能を評価した。

【0019】

（実施例3）

実施例1のコーティング剤組成物にさらにエルカ酸アミド0.2部を添加、溶解したコーティング剤組成物を調製した。これを実施例1と同様にして白板紙に塗布し、得られたコート紙の性能を評価した。

【0020】

（実施例4）

架橋剤をポリイソシアネート系化合物TDIのTMPアダクト75%酢酸エチル溶液0.25部に代える以外は実施例1と同様にしてコーティング剤を調製し、これを実施例1と同様にし白板紙に塗布し、40℃で24時間エージングを行ってコート紙を得、その性能を評価した。

【0021】

(実施例5)

コーンボール樹脂(日本コーンスターチ社製:中エステル化品、置換度75%)20部を酢酸エチル80部に溶解し、これにポリエチレンワックス(同前)0.15部とポリイソシアネート系化合物(実施例4と同じ)0.15部とアミノ変性シリコン(信越化学工業社製X-22-343)0.2部を添加、溶解してコーティング剤組成物を調製した。¹⁰
上質紙及び白板紙にこのコーティング剤組成物をグラビア印刷機を使用して塗布量3g/m²(dry)で塗布し、40℃で24時間エージングを行ってコート紙を得、その性能を評価した。

【0022】

(実施例6)

架橋剤をTAA(有機金属キレート系化合物)80%溶液0.25部に代え、塗布後に40℃で24時間のエージングを行う以外は実施例1と同様にしてコート紙を得、その性能を評価した。

【0023】

(実施例7)

架橋剤をメタクリル酸ノルマルブチルアクリレート(7/3:重量比)共重合体(分子量1万)の30%IPA溶液6部に代える以外は実施例1と同様にしてコート紙を得、その性能を評価した。²⁰

【0024】

(実施例8)

アミノ変性シリコンをエルカ酸アミド0.2部に代え、塗布後に150℃、30秒の焼き付け乾燥を行う以外は実施例2と同様にしてコート紙を得、その性能を評価した。

【0025】

(実施例9)

架橋剤の量を2.5部に代える以外は実施例4と同様にしてコート紙を得、その性能を評価した。³⁰

【0026】

(実施例10)

架橋剤を使用しない以外は実施例1と同様にしてコート紙を作製し、その性能を評価した。

【0027】

(比較例1)

紙用艶出しコーティング剤組成物として汎用的に使用されている、塩ビ-酢ビ-無水マレイン酸樹脂20部と酢酸エチル80部とポリエチレンワックス(同前)0.3部とアミノ変性シリコン(信越化学工業社製X-22-343)0.5部からなる溶液を上質紙および白板紙にグラビア印刷機を使用して塗布量2g/m²(dry)で塗布して2種のコート紙を作製し、それらの性能を評価した。⁴⁰

【0028】

(比較例2)

アクリレート-スチレン共重合樹脂エマルジョン(固形分50%)50部と水50部とポリエチレンワックスエマルジョン(固形分50%、ミクロブアダー社製)1部からエマルジョンを酢酸エチル80部に溶解し、これにポリエチレンワックス(同前)0.15部を添加、溶解してなるコーティング剤組成物を調製した。上質紙及び白板紙にこのコーティング剤組成物をグラビア印刷機を使用して塗布量2g/m²で塗布してコート紙を得、その性能を評価した。⁵⁰

【0029】

(比較例3)

硝化綿SS1/4の固形分70%のIPA湿潤フレーク30部と酢酸エチル70部とポリエチレンワックス(同前)0.15部とポリイソシアネート系化合物(実施例4と同じ)0.15部からなるコーティング溶液を、上質紙および白板紙にそれぞれ塗布量 3 g/m^2 (dry)で塗布し、 40°C 24時間のエージングを行ってコート紙を作製し、それらの性能を評価した。

【0030】

[コート紙の性能評価]

(1) 光沢

10

目視で評価した。

(2) 耐熱性

テスター産業製ヒートシーラーを使用しコート面をアルミ箔でカバーし、1秒間 0.5 MPa の荷重を掛け、 $80^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱して圧着させ、コート面とアルミ箔とが付着する温度を測定した。

(3) 耐ブロッキング性

塗布乾燥後、コート面同士を合わせ、 40°C で 0.5 MPa の荷重を掛け、20時間後の剥離抵抗より判定した。

【0031】

(4) 生分解性試験

20

その一方の面に各実施例および比較例のコーティング剤組成物を 3 g/m^2 (dry)で塗布して被膜を形成させたポリエステルフィルム(フタル酸/エチレングリコールから合成した)のそれぞれを、分解促進用土(培養土、腐葉土、栄養分、水)を充填した家庭用コンポスター(攪拌なし)内に埋め込み、1ヶ月後の重量変化を測定した。分解促進用土は1週間毎に腐葉土、栄養分および水を補充し、調整混合を行った。結果を下記の指標で示す。

○: 90%以上の重量減少

△○: 60%以上~90%未満の重量減少

△: 30%以上~60%未満の重量減少

×: 重量減少無し

30

【0032】

(5) 耐油性

コート面に大豆油を塗布して 40°C で24時間放置した後大豆油を拭き取り、学振型試験機で金布 $200\text{ g}\times 100$ ストロークでコート面を擦り、コート面の落色より判定した。結果を下記の指標で示す。

○: 変化なし

△: 僅かに取られる

(6) 耐水性

コート面に水を塗布して室温で学振型試験機で湿金布 $200\text{ g}\times 100$ ストロークの条件でコート面を擦り、コート面の落色より判定した。耐水性が良好で変化がない結果を○で示す。

40

以上の評価結果を表1に示す。

【0033】

表 1

性能評価結果

	光 沢	耐熱性 (150℃)	耐ブロッキング性	生分解性	耐油性	耐水性
実施例 1	比較例 3 と 同等	150	抵抗なく剥離	△○	○	○
実施例 2		160		△○	○	○
実施例 3		150		△○	○	○
実施例 4		160		△○	○	○
実施例 5		170		△○	○	○
実施例 6		160		△○	○	○
実施例 7		170		△○	○	○
実施例 8		180		△	○	○
実施例 9		200		△	○	○
実施例 10		130		○	△	○
比較例 1	基準	80	若干の抵抗あり	×	△	○
比較例 2	基準と同等	100		×	△	○
比較例 3	基準より劣る	180	抵抗なく剥離	×	○	○

【0034】

【発明の効果】

非生分解性重合体被膜コート紙は紙の分解後もコートの形態を保持し、外力により粉末、粉砕片となり飛散する。

しかしながら、本発明の生分解性重合体を被膜形成成分として使用したコーティング剤組成物を塗布して得られたコート紙は紙と同等以上の生分解性があり、紙の分解前に消失する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 BA131 DB002 DG262 JC38 KA03 KA06 NA01 NA04 NA05 NA14
PC10
4L055 AG35 AG38 AG48 AG51 AG71 AG77 AG87 AG89 AH13 AH23
AH24 AH37 AH49 AH50 AJ02 BE08 BE11 FA11 FA12 FA19
FA20 GA48 GA50

BEST AVAILABLE COPY